Ueber

einige neue rein aromatische Aether und substituirte Phenole,

welche bei der Einwirkung von Phenol auf die entsprechenden Diazoverbindungen erhalten wurden.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Lippa Goldstern
aus Odessa, Russland.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1892.

Seinen theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0094

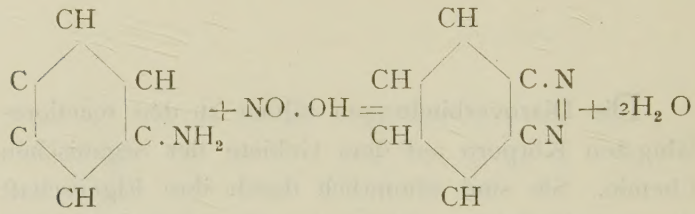
Die Diazoverbindungen zählen zu den reactionsfähigsten Körpern auf dem Gebiete der organischen Chemie. Sie sind sämmtlich durch ihre Eigenschaft die mannigfaltigsten Verbindungen einzugehen ausgezeichnet, und in dieser Beziehung zeigen dieselben Eigenthümlichkeiten, wie sie selten in der Chemie angetroffen werden. Ihre grosse Reactionsfähigkeit, deren Grund wohl in dem leichten Zerfall des Molecüls und dem hierdurch bedingten Freiwerden des Radicals einerseits und andererseits darin liegt, dass sie in höchst charakteristischer Weise die Azogruppe mit anderen Körpern der aromatischen und der Fettreihe zu verknüpfen vermögen, räumt ihnen einen sehr wichtigen Platz in der Synthese ein. Und wie die Halogenderivate in der Fettreihe, so sind auch die Diazoverbindungen in der Reihe der isocyklischen Verbindungen eine sichere Brücke zur Darstellung vieler complicirter Verbindungen aus den einfach constituirten.

Es war P. Griess*), welcher zuerst im Jahre 1860 die merkwürdige Klasse entdeckt und mit bewunderungswerther Sorgfalt studirt und untersucht hatte.

---

1) Ann. Chem. u Pharm. 121, 257; 127, 39.

Ohne theoretische Betrachtungen über die Constitution anzustellen, hat er nur später seine Vermuthung dahin ausgesprochen, dass das Stickstoffatom der salpetrigen Säure drei Wasserstoffe des Anilins vertrete, und dass die Constitution des Diazobenzols folgende sei:



Diese Klasse von Verbindungen bildete später mehrfach den Gegenstand theoretischer Betrachtungen bei hervorragenden Chemikern, wie Kolbe und Buttlerow, die ihre Vermuthung über die Art und Weise der Bindung der Stickstoffgruppe in dem Benzolkern aussprachen. Aber erst A. Kekulé[1]) gelang es mehr Licht in die Sache zu bringen. Durch sinnreiche Beweise widerlegte er die Ansicht, dass das freie Diazobenzol nur vier Wasserstoffatome im Kerne enthalte; da ja alle Metamorphosen des Diazobenzols zu Gunsten der Annahme sprechen, dass in diesem Körper fünf von Benzol herrührende Wasserstoffatome anzunehmen sind; denn bei allen Zersetzungen desselben entstehen Producte, die mindestens fünf mit dem Kohlenstoffkern — C_6 — direct gebundene Wasserstoffatome enthalten, vorausgesetzt, dass keine secundären Reactionen eintreten. Es muss also das Stickstoffatom der salpetrigen Säure nicht zwei Wasserstoffe des Ammoniakrestes und einen Wasserstoff des Ketnes im

[1]) Lehrbuch, 2. Bd., p. 720.

Anilin, sondern zwei des Ammoniakrestes und einen Wasserstoff der Säure verteten

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . N(H_2) \\ NO_3(H) \end{matrix}\right\} \text{ gibt mit } NO . OH =$$

$$2\,H_2O + C_6H_5 . - N = N - NO_3.$$

und bei Zersetzung desselben mit Wasser

$$C_6H_5 . - N = N - NO_3 + H_2O = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}\right| \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \Big| \begin{matrix} NO_3 \\ H \end{matrix}$$

Es bleibt also in beiden Fällen das Radical C_6H_5 intact. Weiter nahm Kekulé an, dass beide Stickstoffatome dreiwerthig seien, und dass das Doppelatom Stickstoff folgende Constitution besitze: $-N=N-$. Diese sog. Azogruppe mit zwei freien Affinitäten nach aussen konnte unter solchen Bedingungen im freien Diazobenzol nur mit einer Verwandtschaftseinheit an das Radical gebunden sein; dies veranlasste Kekulé anzunehmen, dass im sogen. freien Diazobenzol die andere Verwandtschaftseinheit an eine Hydroxylgruppe gebunden sei. Das freie Diazobenzol, das bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnte, muss also ein Hydrat sein, dessen Salze durch Austritt der Hydroxylgruppe des Diazobenzols und eines Wasserstoffatoms der Säure gebildet werden. Das Verhalten des Diazobenzols zu seinen Salzen ist dasselbe, wie in der anorganischen Chemie der KOH zu KNO_3; der einwerthige Diazorest $R . N = N -$ vertritt nur ein Wasserstoffatom der Säure.

Die Kekulé'sche Formel, obwohl zum Theil auf die heut zu Tage sehr zweifelhafte Annahme der constanten Trivalenz des Stickstoffs gegründet, hat dennoch unstreitig den Vorzug vor anderen Formeln sowohl der Einfacheit wegen, mit welcher sie die Umwandlung von Diazoverbindungen in Azoverbindungen erklärt,

als auch darum, dass sie den glatten Uebergang von Diazoverbindungen in Hydrazine bei der Reduction[1]) in ungezwungener Weise darlegt; aus diesen Gründen scheint sie bei den meisten Chemikern bevorzugt zu sein.

Dem gegenüber gaben A. Strecker[2]) und Erlenmeyer[3]), die gewohnt waren mit dem fünfwerthigen Stickstoff zu rechnen und die Salze der Aminbasen als Derivate desselben anzusehen, für die Bildung der Diazosalze eine andere Erklärung ab.

A. Strecker, dem es unwahrscheinlich schien, dass den Azo- und Diazokörpern „den so ganz verschiedenes Verhalten zeigenden Körpern" eine und dieselbe Art der Bindung zukomme, nämlich: $-N=N-$, schlug vor, den Diazobenzolsalzen folgende Formel zu geben:

$$\begin{array}{c} R-N-Cl \\ \quad\;\; ||| \\ \quad\;\; N \end{array}$$

darin ist also das Stickstoffatom, welches von der Aminbase noch übrig geblieben ist, fünfwerthig der neueingetretene Stickstoff der salpetrigen Säure aber dreiwerthig. Nach Strecker entstehen also die Diazoverbindungen in der Weise, dass die drei Wasserstoffatome des Phenylammoniums durch Stickstoff vertreten werden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.-N-NO_3+NO.OH=C_6H_5-N-NO_3+2H_2O \\ \qquad\quad\;\; ||| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad ||| \\ \qquad\quad\;\; H_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \end{array}$$

Wenn die Formel von A. Strecker und Erlenmeyer, welcher erstere unabhängig von dem letzteren

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 16, 2976.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. IV, 786.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. VII, 1100.

zu einer und derselben Formel kam, der von Kekulé in ihrer Einfachheit nicht nachsteht, so hat sie doch den Nachtheil, dass sie die Annahme einer kaum wahrscheinlichen molecularen Umlagerung zur Erklärung der Umwandlung der Azo- in die Diazokörper nothwendig macht. Aber gerade diese Reaction hat durch die Entdeckung der gemischten Azoverbindungen durch V. Meyer[1]), und durch die von P. Griess beobachtete Bildung von Azokörpern aus den Diazoverbindungen und den tertiären aromatischen Aminen für die Entscheidung jener Frage viel beigetragen. Sollte man jedoch, da zumal die directe Umwandlung von Diazo- in Azokörper bis jetzt nicht gelungen, diesen einzelnen Grund für die Bevorzugung der Kekulé'schen Formel nicht genügend halten, so werden diese Bedenken doch schwanken müssen gegenüber den entscheidenden Resultaten, die sich bei der Untersuchuug der aromatischen Hydrazinen durch E. Fischer[2]) ergaben. Für diese ist die Formel aus einer grossen Reihe von Thatsachen sicher festgestellt. Die Hydrazinverbindungen sind aber durch glatte Uebergänge mit den Diazoverbindungen auf's engste verknüpft. Für alle diese Reactionen würde die Strecker-sche und Erlenmeyer'sche Formel die Umwandlung von fünfwerthigen Stickstoff in den dreiwerthigen, bei der Reduction der Diazoverbindungen:

$$R.-\overset{\overset{V}{|}}{\underset{\underset{N}{|||}}{N}}-Cl + 4H = R.-\overset{III}{NH}-\overset{III}{NH_2}.HCl$$

voraussetzen, dagegen die Umwandlung von drei-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. VIII. 751, 1073.

[2]) Ann. d. Chem. 190, 67.

werthigen Stickstoff in fünfwerthigen bei der Oxydation des Phenylhydrazin zu Diazobenzolsalz verlangen, eine Annahme, die jeder Wahrscheinlichkeit entbehrt.

Es ist eigenthümlich, dass viele Bedingungen der Reactionen, die bei den theoretischen Betrachtungen kaum in Betracht zu ziehen waren, in Wirklichkeit sich von solch' grosser Bedeutung für den Verlauf dieser Reactionen erwiesen haben.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin war schon vor Griess durch Pria und Hoffmann[1]) genau studirt, und doch kamen die Forscher zu ganz verschiedenen Resultaten. Während bei den letzteren, welche die salpetrige Säure auf die freie aromatische Base einwirken liessen, die Reaction in der Weise verlief, dass unter Ausscheidung des Stickstoffs Phenol entstand, gelang es Griess, der eine kleine Veränderung bei der Reaction vornahm, indem er statt der freien Base ein Salz derselben der Reaction unterwarf, — eine Bedingung, die die Theorie gar nicht voraussah, — zu einer ganz neuen Klasse von Körpern zu kommen, in denen die Stickstoffgruppe in ganz merkwürdiger Weise gebunden ist.

Während also bei der Bildung der Diazoverbindungen die Anwesenheit resp. die Abwesenheit der anorganischen Säure neben der aromatischen Base massgebend ist, ist bei der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Phenol die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Alkali für das Verbleiben oder Ausscheiden der Azogruppe von hoher Bedeutung. Kekulé[2]), der zuerst die Einwirkung von Phenol auf

[1]) Berichte X, 1703.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. III, S. 230.

Diazoverbindungen in alkalischer Lösung studirt hat, gelangte so zu den Oxyazoverbindungen, in welcher die Stickstoffgruppe an zwei Radicale gebunden ist:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 . OH.$$

Zu ganz anderen Resultaten kam W. Hofmeister[1]) im Jahre 1870, der Phenol auf das Diazobenzolsalz bei Abwesenheit des Alkali einwirken liess. Die Reaction verlief glatt unter Ausscheidung der Stickstoffgruppe und Bildung des Phenyläthers

$$C_6H_5 - N = N - Cl + C_6H_5 . OH = HCl + N_2 + C_6H_5 . - O - C_6H_5.$$

Aus dieser Bildung lässt sich die Constitution des Phenyläthers leicht bestimmen. Es ist also ein Phenol, in welchem der sogenannte typische Wasserstoff durch die Phenylgruppe des zersetzten Diazobenzols ersetzt ist. Diese Reaction war während der letzten zwanzig Jahre weder näher untersucht, noch war dieselbe zur Darstellung der dem Phenyläther analogen aromatischen Aether angewendet worden. Erst im Jahre 1890 kam R. Hirsch[2]) ganz zufällig auf diese Reaction wieder. Er bemerkte nämlich bei dem Versuch der technischen Darstellung des Phenols durch Zersetzung des Diazobenzols in der Wärme, dass in der Flüssigkeit, welche aus dem dabei gebildeten Harze nach Abdestillirung der erhaltenen Phenole abfiltrirt wurde, sich mehrere Krystalle ausgeschieden haben, welche sich bei genauer Untersuchung als die des Oxydiphenyls herausstellten. Es

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 1870, 747.
Journ. pr. Chem. 1870, 143.
Annal. der Chem. u. Pharm. 159, 191.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 23, 3703.

lag daher die Vermuthung nahe, dass dieselben ein Reactionsproduct des bereits gebildeten Phenols und noch vorhandenen unzersetzten Diazobenzolsalzes seien. Diese Vermuthung bestätigte sich auch vollständig.

Es dürfte wohl hier noch am Platze sein, eine gedrängte Uebersicht derjenigen Arbeiten zu geben, die wesentlich zur Kenntniss der beiden von mir untersuchten Klassen von Verbindungen, d. h. der rein aromatischen Aether und der durch aromatische Radicale substituirten Phenole beigetragen haben.

Es waren Limpricht und List[1]), die sich zuerst die Aufgabe stellten den Phenyläther darzustellen. Sie unterwarfen zu diesem Zwecke das benzolsaure Kupfer der trockenen Destillation und erhielten ein bei 260° siedendes Oel, welches sie als den „Diphenyläther" (Phenyläther) charakterisirten. Wenn auch die Analyse mit der theoretischen Formel übereinstimmte, so war doch das Verhalten desselben gegen concentrirte Schwefelsäure, in der es sich unter Abscheidung eines Kohlenwasserstoffs, den Fittig als Diphenyl erkannte, auflöste, nach unserer Kenntniss der aromatischen Verbindungen derart unwahrscheinlich, dass A. Kekulé[2]) sich veranlasst fühlte, gegen diese Auffassung jener Forscher Bedenken zu erheben und dabei die Vermuthung aussprach, jener Körper sei ein Derivat des Diphenyls, und zwar das Oxydiphenyl.

Lesimple[3]) hat sich später bemüht, denselben Körper darzustellen; dabei ging er von dem phosphor-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. XC. 209 u. Lehrb. d. Chemie von Limpricht p. 713.
[2]) Lehrbuch 3. Bd, p. 19.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd CXXXVIII, 375.

sauren Phenyloxyd aus, welches er mit einem Ueberschuss von Kalk der Destillation unterwarf; er erhielt so einen festen krystallinischen Körper, welchen er als den Phenyläther ansah, obwohl die Analyse mit der theoretischen Formel nicht übereinstimmte.

Da aus diesen beiden Arbeiten nicht einmal mit Sicherheit hervorgeht, ob die beschriebenen Körper als die Phenyläther anzusehen sind, oder nicht, so unternahm es W. Hofmeister[1]), auf Veranlassung von C. Clemm[2]), von neuem, den Aether darzustellen. Nachdem aber die in der Fettreihe üblichen Methoden in Folge der geringen Reactionsfähigkeit der Halogenderivate der aromatischen Verbindungen hier nicht anwendbar waren, so kam er desshalb auf die Idee, solche aromatische Verbindungen zu verwenden, die sich leicht des doppelten Umtausches fähig zeigen. Er wählte daher die Diazosalze, auf welche er Phenol einwirken liess, das analog dem Wasser das Diazobenzol zersetzt. Es gelang ihm auf diese Weise den Phenyläther rein zu erhalten, der in der That erhebliche Abweichungen von den von Limpricht und Lesimple angegebenen Eigenschaften zeigte. Dieser Aether löste sich z. B. ohne jede Ausscheidung in concentrirter Schwefelsäure auf.

Im Jahre 1881 erhielten Merz und Weith[3]) denselben Körper bei Destillation von Phenol mit Aluminiumchlorid, dessen Eigenschaften auch mit den von Hofmeister angegebenen übereinstimmten.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 191.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1870, 147.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. XIV, 189.

Was die durch rein aromatische Gruppen substituirten Phenole anbelangt, so war es Latschinoff[2]), der zuerst das p-Oxydiphenyl bei Einwirkung von Kalilauge auf Diphenylmonosulfosäure erhielt.

Später erhielt Hübner[2]) dasselbe p-Oxydiphenyl bei Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidodiphenylsulfat.

[1]) Zeitschr. der Russ. Chem. Gesellschaft. V, 52.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. 209, 3343.

Experimenteller Teil.

Das Ziel meiner Arbeit war, die Methoden von H. Hofmeister und R. Hirsch zu benützen, um auf diesem Wege weitere rein aromatische Aether und durch rein aromatische Gruppen (Radicale) substituirte Phenole darzustellen.

Darstellung von Paraoxydiphenyl, Orthooxydiphenyl und des Phenyläthers.

Zur Darstellung dieser Körper wurde eine concentrirte Lösung des Diazobenzolsalzes in einen geräumigen Scheidetrichter gegossen und dazu die fünffache Menge durch wenig Wasser verflüssigten Phenols zugesetzt. Die Lösung entsprach 50 gr Anilin. Der grosse Ueberschuss von Phenol wurde immer desshalb genommen, weil dadurch, wie es sich herausstellte, die Ausbeute beträchtlich erhöht wurde.

Die im Scheidetrichter zuzammengegossenen Flüssigkeiten werden einige Zeit tüchtig geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Nach wenigen Minuten scheidet sich eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit ab, die eine Lösung des Diazobenzols in Phenol darstellt. Diese wird von der oberen fast farblosen Flüssigkeit, die hauptsächlich aus phenolhaltigem Wasser und etwas Salzsäure besteht, getrennt, und in eine geräumige, zwei Liter fassende Kochflasche gebracht.

Ueberlässt man das Gemisch sich selbst, so steigt die Temperatur ganz allmählig bis etwa 65°, bei welcher Temperatur eine stürmische Zersetzung unter Ausscheidung von Stickstoff und Salzsäure eintritt.

Man ist aber im Stande durch genügende Abkühlung die Vollendung der Reaction auf mehrere Tage zu verschieben. Man verfährt aber besser, wenn man die Reaction auf folgende Weise zu Stande bringt. In eine zwei Liter fassende und mit Rückflusskühler versehene Kochflasche wird nur ein Theil dieser Phenollösung gebracht. Diese Kochflasche wird am Wasserbade allmählig auf 65° erwärmt. Bei dieser Temperatur ist die Reaction in vollem Gange. Es wird jetzt ganz vorsichtig die übrige Phenollösung in der Weise aus einem Scheidetrichter zugelassen, dass eine ruhige Reaction erhalten wird. Wenn alles bereits eingetragen ist, vollendet man diese Reaction durch Erwärmen auf etwa 90°. Die so erhaltene dickflüssige, dunkelbraune Flüssigkeit wird am besten mehrere Mal im Scheidetrichter mit Kochsalz versetzt, und nach einiger Zeit wird sie von dem am Boden des Scheidetrichters angesammelten Wasser getrennt.

Die wasserfreie Reactionsmasse wird jetzt in einen halben Liter fassenden Fractionskolben gegossen und einer Destillation unterworfen. Dabei destillirt bis 178° phenolhaltiges Wasser und von 178° bis etwa 200° reines Phenol. Die phenolfreie Reactionsmasse wird dann in einem möglichst kleinen Fractionskolben gebracht und einer weiteren Destillation unterworfen. Das Thermometer steigt schnell in die Höhe und zwischen 245° und 290° geht eine hellbraune, ölige Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer gelben

amorphen Masse schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Dieselbe wird jetzt mit verdünnter Natronlauge versetzt und erwärmt. Es wird dann Aether zugegossen und mehrmals geschüttelt. Die alkalische Lösung wird abgehoben und die ätherische Lösung wird mehrmals mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis diese nicht mehr durch Säure Fällbares aufnimmt. Die alkalische Lösung ist merkwürdigerweise tiefblau gefärbt. — Woher dieser Farbstoff herrührt, war ich, wegen der minimalen Quantität, in der er immer vorhanden war, nicht im Stande zu ermitteln. — Die alkalische Lösung kann nur die Hydroxylverbindung, d. h. in diesem Falle Oxydiphenyl enthalten, während die ätherische Lösung den Phenyläther enthielt.

Die Reaction schlägt also zwei Wege ein:

I. Reagirt das Chlor des Diazobenzolsalzes das eine Mal mit dem Hydroxylwasserstoff des Phenols und diese Reaction verläuft in zwei Phasen

1. $C_6H_5 - N = N - Cl + C_6H_5 . O\,H =$

$HCl + C_6H_5 - N - N - O . C_6H_5$

und beim Erwärmen:

2. $= C_6H_5 - O - C_6H_5 + N_2$ analog:

$CH_3 . Cl + CH_3 . O\,H - CH_3 . - O - CH_3 + HCl,$

so entstehen Aether.

II. Reagirt das Chlor mit einem Wasserstoff des Kernes und die Reaction geht wieder in zwei Phasen vor sich.

1. $C_6H_5 - N = N - Cl + C_6H_4\,H\,OH = HCl$

$- C_6H_4 - N - N - C_6H_4 . OH$ d. h.

es bilden sich die sogen. Oxyazokörper, welche beim Erwärmen in

2. $C_6H_4 - N = N - C_6H_4 . OH = C_6H_4 . C_6H_4OH + N_2$
zerfallen in Stickstoff und Oxydiphenyl.

Noch besser, kann man, wie ich glaube, den Gang dieser Reaction in der Weise erklären, dass man annimmt, bei der Einwirkung von Phenol auf Diazobenzolchlorid alles Diazobenzol in eine dem Diazoamidokörper analoge Verbindung sich umwandle, d. h. in

$$C_6H_5 - N = N \,|\, Cl + C_6H_5 - O - H = HCl$$
$$+ C_6H_5 - N = N - O . C_6H_5 \text{ analog:}$$
$$C_6H_5 - N = N - Cl + C_6H_5 . NH . H - HCl$$
$$+ C_6H_5 - N = N - NH . C_6H_5 .$$

das so erhaltene „Diazooxybenzol" wird jetzt durch überschüssiges Phenol:

I. theilweise in Oxyazobenzol umgewandelt:

$$C_6H_5 - N = N - O . C_6H_5 + C_6H_5 . OH =$$
$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 . OH + C_6H_5 . OH.$$

analog wie Diazoamidobenzol mit Anilin sich in Amidoazobenzol umwandle:

$$C_6H_5 - N = N - NH - C_6H_5 + C_6H_5 . NH_2 =$$
$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 . NH_2 + C_6H_5 . NH_2$$

hier wird immer Anilin regenerirt und dort Phenol.

II. Theilweise durch Phenol nicht angegriffen und bleibt also als „Diazooxybenzol" zurück:

$$C_6H_5 - N = N O . C_6H_5.$$

Beim Erwärmen zerfallen das durch Phenol angegriffene, d. h. das erhaltene intermediäre 1. Oxyazobenzol und nicht angegriffenes 2. „Diazooxybenzol" unter Ausscheidung von Stickstoff in:

1. $C_6H_5 - C_6H_4 . OH + N_2$
2. $C_6H_5 - O - C_6H_5 + N_2,$

d. h. in 1. Oxydiphenyl und 2. Phenyläther.

Für diese letzte Auffassung der Reaction spricht besonders jener Umstand, dass es um so mehr Oxidiphenyl statt des Phenyläthers sich bildet, je mehr man überschüssiges Phenol anwendet, d. h. je mehr wir Phenol auf das intermediär gebildete „Diazooxybenzol" einwirken lassen, desto mehr wandelt sich das letzte in Oxyazobenzol um.

Wie gesagt, man erhielt zwei Lösungen:

1. Eine ätherische,
2. Eine alkalische.

I. Aetherische Lösung.

Dieselbe ist hellbraun gefärbt. Nachdem der Aether bereits abdestillirt war, hinterblieb ein Oel, welches in der Kälte nur schwer zu einer Krystallmasse erstarrte. Es zeigte auch alle Eigenschaften des von W. Hofmeister[1]) auf demselben Wege dargestellten Phenyläthers. Die Ausbeute war aber nicht so gering ausgefallen, wie bei dem letzten, sondern sie betrug etwa 30 % vom Gewichte des angewendeten Anilins. Der Grund dieser sehr verschiedenen Quantität der Ausbeute mag wohl darin liegen, das Hofmeister aus schwefelsaurem Diazobenzol ausging, welches verschiedene secundäre Erscheinungen hervorruft, während bei mir das salzsaure Diazobenzol das Ausgangsmaterial bildete.

II. Der in verdünnter Natronlauge lösliche Theil.

Die oben erwähnte blaue alkalische Lösung wird mit Salzsäure versetzt. Es fällt dabei eine braune amorphe Masse heraus; diese wird abfiltrirt und mit Wasser gut gewaschen.

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 159, 191.

Es lag die Vermuthung nahe, dass die letzte ein Gemisch beider isomeren Oxydiphenyle sei. Diese Vermuthung bestätigte sich auch vollständig. Es stellte sich auch heraus, dass diese Isomeren folgendermassen am besten getrennt werden.

Die amorphe Masse wird in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung ein Ueberschuss von niedrig siedenden Petroläther zugesetzt. Die Flüssigkeit trübt sich und nach einiger Zeit setzt sich das Para-Oxydiphenyl als eine feinpulverige Masse am Boden ab. Diese wird von der Lösung, welche das Ortho-Oxydiphenyl enthält, getrennt. Die Lösung wird vom Lösungsmittel Petroläther-Schwefelkohlenstoff durch Destillation befreit und nochmals mit Schwefelkohlenstoff versetzt und dann wieder durch Petroläther gefällt u. s. w. Man muss diese Operation so lange wiederholen bis sich die Schwefelkohlenstofflösung nicht mehr durch Petroläther trübt. Erst jetzt ist man sicher, dass die beiden Isomeren vollständig getrennt sind. Meistens geschieht dies nach 3—4maliger Wiederholung dieser Operation.

Paraoxydiphenyl.

Dieser Körper, der aus der Lösung der beiden Isomeren in Schwefelkohlenstoff durch Petroläther gefällt wird, stimmt mit dem von Latschinoff[1]) angegebenen Eigenschaften vollständig überein. Die aus der Schwefelkohlenstofflösung auskrystallisirten Blättchen von weisser Farbe schmelzten bei 164°.

[1]) Zeitschr. Russ. Chem. Ges.

Orthooxydiphenyl.

Diese Verbindung, welche aus der obengenannten Lösung der beiden Isomeren in Schwefelkohlenstoff durch Petroläther nicht gefällt wird, wird am besten aus Schwefelkohlenstoff und wenig Petroläther umkrystallisirt. Man erhält in dieser Weise schöne, kleine durchsichtig braun gefärbte Prismen, die bei 61° schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, unlöslich in Wasser. Durch Eisenchlorid werden sie nicht gefärbt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,1582 gr Substanz lieferten 0,4914 gr Kohlensäure, entsprechend 0,1340 Kohlenstoff und 0,0835 Wasser, entsprechend 0,00927 Wasserstoff.

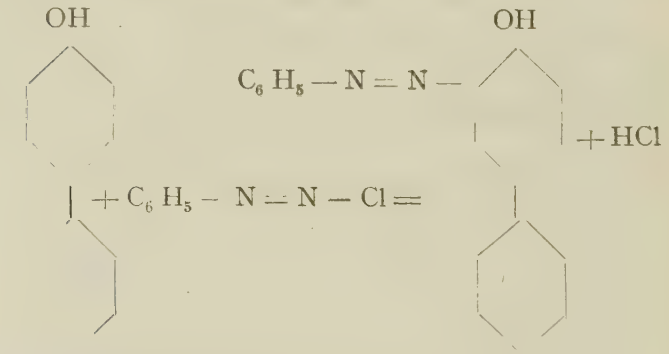
Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_4 . C_6H_5 . OH$	
C = 84,70 %	C = 84,75
H = 5,88 %	H = 5,86
O = 9,42 %	

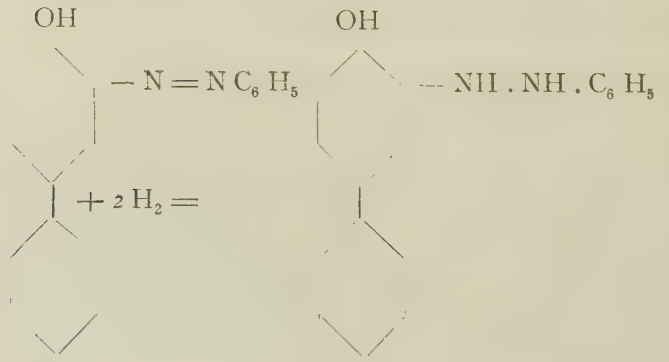
Die Analyse ergibt also die von der Theorie für diese Formel geforderten Zahlen.

Constitution der beiden Oxydiphenyle.

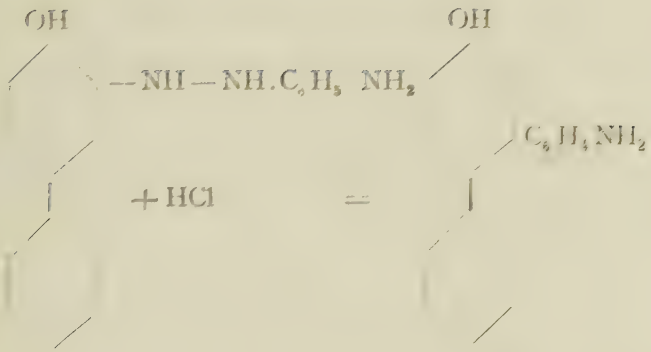
Es ist bekannt, dass beim Paaren der Phenole mit Diazoverbindungen bei der Bildung der Azofarbstoffe die Azogruppe stets in die Parastellung zum Hydroxyl tritt, dagegen wird nur selten eine solche Farbstoffbildung entstehen, wenn die Azogruppe, weil die Para-Stellung besetzt ist, gezwungen ist, die Orthostellung einzunehmen. Eigenthümlicherweise findet jedoch solche Farbstoffbildung bei Paraoxydiphenyl statt.

R. Hirsch, welcher diese Farbstoffbildung zu erst beschrieben hat[1]) bemerkte auch, dass die so erhaltenen Azofarbstoffe sich zu Hydrazinverbindungen reduciren lassen, welche sich, nachdem bereits der Hydroxylwasserstoff durch eine Alkylgruppe ersetzt war, leicht in Benzidinderivate umwandeln lassen, da ja die gegenüber liegende Parastellung in Bezug auf die Imidogruppe, oder Orthostellung in Bezug auf die Hydroxylgruppe nicht besetzt ist. Schematisch kann man diesen Prozess folgenderweise darstellen:



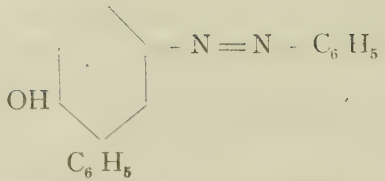


[1]) D. R. P. No. 58295.

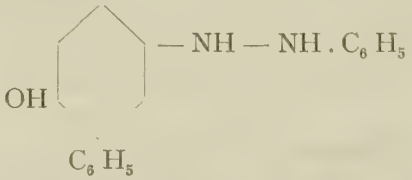


Die so erhaltenen Benzidinderivate besitzen, nachdem sie diazotirt und mit Naphtylaminsulfosäure gepaart sind, die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle zu färben.

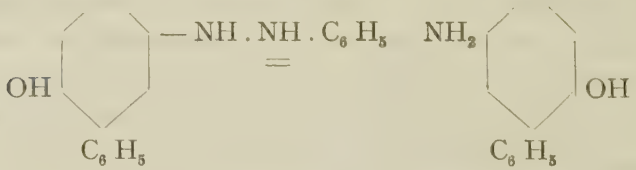
Es war vorauszusehen, dass, wenn man in derselben Weise das Orthooxydiphenyl zuerst durch Paaren mit Diazobenzolchlorid in Azofarbstoffe umwandelt und letztere mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, und die erhaltenen Hydrazoverbindungen wieder mit Salzsäure behandelt, die Hydrazorverbindungen sich nicht in Benzidinderivate umwandeln lassen, da ja bekanntlich die Hydrazoderivate sich nur dann in die entsprechenden Benzidinderivate überführen lassen, wenn die Parastellung frei ist, was bei Orthooxidiphenyl, welches eine Imidogruppe in der gegenüber liegenden Para-Stellung besitzt, — nicht mehr der Fall ist. Diese Voraussetzung hat sich vollkommen bestätigt. Paart man nämlich das Orthooxydiphenyl mit Diazobenzolchlorid, so erhält man einen Farbstoff, der die Azogruppe laut der bekannten Regel in der Parastellung zu Hydroxyl resp. in Metastellung zu Phenyl haben muss:



Wirkt man auf diesen Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man die entsprechende Hydrazoverbindung:



Wie man aus dem Schema ersieht, kann sich diese Hydrazoverbindung nicht in Benzidinderivat umlagern, in der That erhält man statt desselben Amidoorthooxydiphenyl und Anilin, welches ersteres kein Derivat des Benzidins ist.

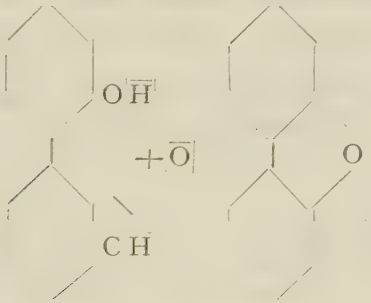


und es ist deshalb nicht im Stande nach dem Diazotiren und Paaren mit Naphtothionsäuere ungebeizte Baumwolle zu färben.

Aus diesen Betrachtungen, wie auch aus der Thatsache, dass die als Paraoxydiphenyl angenommene Verbindung auch einen höheren Schmelzpunkt zeigt als das Orthooxydiphenyl, folgt die Constitution der beiden Körper.

Ich versuchte auch diese Constitution folgendermassen zu beweisen. Man konnte nämlich erwarten, dass das Orthooxydiphenyl bei der Oxydation zwei

Wasserstoffatome in der Weise abspaltet, dass sich der Wasserstoff der Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoff des anderen C — zu ihm in Orthostellung stehenden Kernes — mit dem Sauerstoff eines Oxydationsmittels zu Wasser verbindet und Phenylenoxyd resultirt.



Ich destillirte zu diesem Zwecke Orthooxydiphenyl mit Bleioxyd. Der grösste Theil verbrennt sogar bei kleinen Mengen von Bleioxyd. Das erhaltene Destillat besteht fast ausschliesslich aus unverändertem Ortho-Oxydiphenyl und aus einem rothen, krystallinischen Körper, welcher durch Behandlung mit Natronlauge sich nicht auflöste. Aber weder die Formel stimmte mit den Resultaten der Verbrennung noch die Eigenschaften mit den von Graebe[1]) angegebenen.

Diphenyl

wurde erhalten bei Destillation der beiden Isomeren nach der Bayer'schen Methode mit Zinkstaub in Verbrennungsröhren. Weisse Blättchen, Smp. 69°, stimmten mit den von Fittig angegebenen Eigenschaften.

[1]) Ann. d. Chem. 174, 190.

Dinitrooxydiphenyl $C_6 H_2 (NO_2)_2 . C_6 H_5 . OH.$

Dieser Körper, wie überhaupt die Nitroderivate des Oxydiphenyls und seiner Homologen, wird erhalten bei Einwirkung von Salpetersäure von 40 Bm.

Aus Essigsäure am besten umkrystallisirt, scheidet es sich in sehr schönen gelben Nadeln aus, die bei 204° (uncorr.) schmelzten. Löslich in viel Wasser.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0,2555 gr Substanz ergaben 25,5 cc Stickstoff bei 16° und 750 Barom.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,76 %	N = 10,69 %.

Diese Resultate stimmen mit der angenommenen Formel überein.

Darstellung des Ortho-Tolyl-Phenols und des Tolyl-Phenyläthers.

Es wurde in derselben Weise wie bei Oxydiphenyl verfahren. Salzsaures Diazotolulol, welches 100 gr O-Toluidin entsprach, wurde mit 500 gr Phenol, das mit wenig Wasser flüssig gemacht war, zusammengegossen und nach Beendigung der Reaction destillirt. Das phenolfreie Destillat, dessen grösster Theil zwischen 280° — 300° überging, wurde in der Kälte nicht fest. Mit verdünnter Natronlauge und Aether, in oben angegebener Weise behandelt, erhielt ich aus der alkalischen Lösung, die auch hier, wie bei Oxydiphenyl blau gefärbt war, den Ortho-Tolyl-Phenol.

Ortho-Tolyl-Phenol $C_6 H_4 . CH_3 C_6 H_4 OH.$

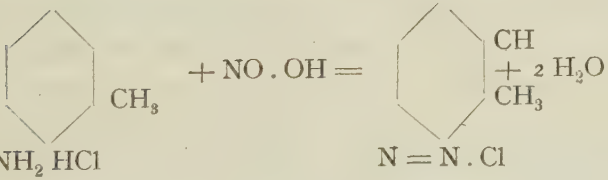
Derselbe stellt eine farblose ölige, schwer bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit von ange-

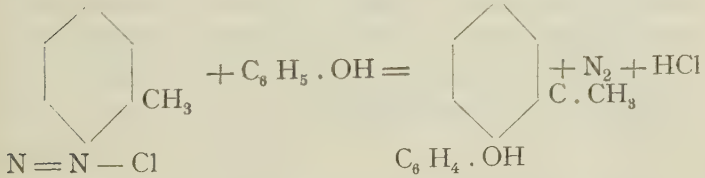
nehmen Geruch dar, die an der Luft sich vielleicht aus dem Grunde schwach gelb färbt, weil sie Wasser anzieht.

Sie erstarrt nicht einmal in einer Kältemischung von -32^0, sondern verwandelt sich dabei in eine gummiartige Masse. Durch Schwefelkohlenstoff und Petroläther konnte ich den Körper nicht in seine Isomere trennen. Bevor ich ihn auf seinen Siedepunkt untersuchte, löste ich ihn mehrmals in Natronlauge auf, um ihn zu reinigen. Nach mehrmaliger Destillation lässt er sich gänzlich vom Wasser befreien und hat jetzt einen constanten Siedepunkt 290^0—291^0. Wenn man denselben an der Luft stehen lässt, differirt nach einigen Tagen der Siedepunkt etwas von dem oben angegebenen.

Dieses Verhalten erinnert mich an Anilin.

Seine Bildung und Constitution ist folgende:





Die Elementaranalyse ergab folgende mit der Theorie übereinstimmende Resultate:

Die Substanz wurde mehrere Tage im Vacuum über conc. Schwefelsäure gehalten und dann analysirt:

0,2021 Substanz lieferten 0,6237 Kohlensäure, entsprechend 0,1701 Kohlenstoff und 0,1179 Wasser, entsprechend 0,0131 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,77 %	C = 84,17 %
H = 6,52 %	H = 6,48 %
O = 8,70 %	

Die erhaltene ätherische Lösung enthielt nur den

Ortho-Tolyl-Phenyl-Aether.

Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, sehr angenehmen durchdringenden Geruch dar. Er siedet, nachdem er bereits vom Lösungsmittel befreit ist, constant bei 262°. Erst nach mehreren Wochen erstarrte er in der Winterkälte zu einem Krystallbrei. Da er sich aus keinem mir bekannten Lösungsmittel umkrystallisiren liess, verfuhr ich folgendermassen: ich goss die Mutterlauge ab und strich den Krystallbrei auf einen kalten Porzellanteller, etc. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist man wenigstens sicher, dass die Krystalle von der Mutterlauge befreit sind. Die auf diese Weise erhaltenen farblosen kleinen Prismen hatten einen Schmelzpunkt von 30°, also um 3° höher als der entsprechende Phenyläther. Sonst ist sein Verhalten analog dem des Phenyläthers.

1. Das Verhalten gegen Schwefelsäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, besonders leicht beim Erwärmen; durch Wasser verdünnt, schied es sich nicht aus. Es entsteht dabei ein Gemisch von Bi- und Monosulfosäure. Wird dasselbe

mit Baryt gesättigt und die Lösung von Bariumsulfat getrennt, so erhält man beim Abdampfen ein Gemisch der Bariumsalze der beiden Säuren. Es scheint aber die Menge der Bisulfosäure zu überwiegen. Die freien Säuren werden durch Zerlegung der entsprechenden Bleisalze mit Schwefelwasserstoff gebildet. Sie bilden beim Abdampfen eine syrupförmige farblose Flüssigkeit, die keinen constanten Siedepunkt zeigte.

2. Analoges Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Wie der Phenyläther, so auch der Ortho-Tolyl-Phenyläther wird nicht durch Jod-Wasserstoff gespalten. Erhitzt man den letzten mehrere Stunden in geschlossener Röhre, so bleibt er unverändert sogar bei einer Temperatur von 245° C.

3. Analoges Verhalten gegen Chromsäure.

Ein Gemisch dieses Aethers mit Eisessig und Chromsäure erhitzt, blieb unverändert.

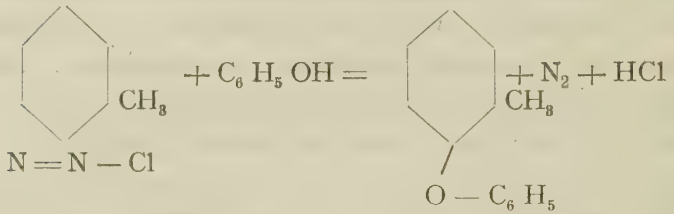
4. Analoges Verhalten gegen Phosphorpentachlorid.

Derselbe bleibt beim Erwärmen mit Fünffach-Chlorphosphor in einer Retorte auf dem Wasserbade unverändert. Dagegen beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre erhielt ich ein chlorartiges Product des Aethers, welches zwischen 270° — 295° als ein farbloses Oel destillirte.

5. Analoges Verhalten gegen Zinkstaub.

Mischt man den Aether mit Zinkstaub und destillirt nach der Methode von Bayer in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre, so bleibt er unverändert. Auch der gemischte Aetheranisol zeigt dasselbe Verhalten.

Die Constitution des Aethers folgt aus seiner Bildung aus O-Toluidin.



Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate: 0,2876 gr Substanz ergaben 0,8901 gr Kohlensäure entsprechend 0,24275 gr Kohlenstoff und 0,1720 Wasser entprechend 0,0191 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,77	C = 84,40
H = 6,52	H = 6,64
O = 8,71	

Darstellung der beiden isomeren Tolylphenole und des Tolyl-Phenyläthers aus dem Para-Toluidin.

Auf dieselbe Weise wie oben wurde Para-Diazo-Tolulchlorid mit Phenol in die Reaction gebracht. — Statt die flüssigen salzsauren Diazoverbindungen anzuwenden, ist es, wie es sich herausstellte, viel bequemer feste salzsaure Diazoverbindungen nach der Methode von E. Knoevenagel[1]) darzustellen und auf diese mit wenig Wasser verdünntes Phenol einwirken zu lassen. Man muss nur dafür sorgen, dass die Reaction nicht allzu stürmisch vor sich geht.

Man thut daher gut, wenn man die feste Diazobenzolchlorid-Verbindung in kleinen Portionen in mit Wasser gekühltes Phenol hineinbringt. Der Vortheil besteht

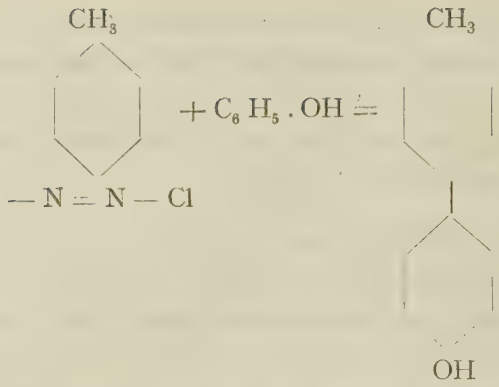
[1]) Berichte 23, 2994.

hier darin, dass die Reactionsmasse immer frei von Wasser erhalten werden kann, was für den Gang der Reaction ziemlich wichtig ist. In dieser Weise werden auch die Producte viel reiner dargestellt, da das Wasser nicht in Spiel kommt.

Nach Beendigung der Reaction wird das Reactionsproduct fractionirt. Das Destillat, welches man dabei erhält, ist fest. Dasselbe wurde wieder mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Aus der akalischen Lösung fiel durch Salzsäure eine graue pulverige Masse aus. Dieselbe wird behufs Trennung der Isomere mit Schwefelkohlenstoff und Petroläther nach der oben angegebenen Methode behandelt. Die Paraverbindung schied sich auch hier in Form eines Pulvers am Boden des Gefässes aus. Dieselbe wurde abfiltrirt und wiederholt durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt; ich erhielt in dieser Weise das

Paramethylparaoxydiphenyl.

Dieser Körper krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Form von weissen seidenglänzenden Blättchen, die bei 156° schmelzten. Sublimirt etwa bei 100°. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther. Aus der Analogie mit Paraoxydiphenyl, in dem Verhalten zu Petroläther, wie auch aus der Thatsache, dass sein Schmelzpunkt nahe dem des Paraxydiphenyl und bedeutend höher als der der entsprechenden Orthoverbindung liegt, nahm ich denselben als ein Paraderivat an. Seine Constitution ist also folgende:



Die Elementaranalyse des unter dem Exsicator getrockneter Körper ergab folgende Resultate:

0,1889 gr Substanz lieferten 0,5842 gr Kohlensäure, entsprechend 0,1593 gr Kohlenstoff und 0,1162 H_2O, entsprechend 0,0129 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,77	C = 84,35
H_2 = 6,52	H_2 = 6,83
O = 8,71	

Aus dem Filtrat krystallisirte das

Paramethylorthooxydiphenyl.

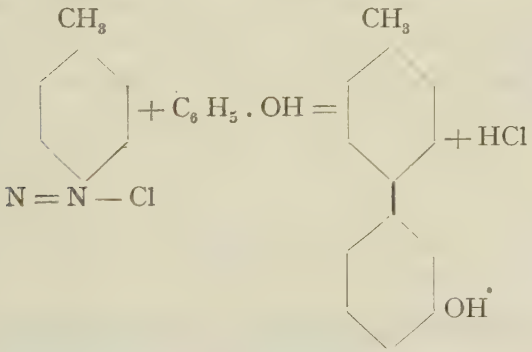
Aus der Lösung von Schwefelkohlenstoff und wenig Petroläther krystallisirt dieser in rosa gefärbten Nadeln. Der Farbstoff konnte ihm durch Kochen mit Thierkohle nicht entzogen werden. Der Körper schmolz bei 65°. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Wasser. Durch Eisenchlorid wird er nicht gefärbt.

Die Elementaranalyse des unter dem Exsiccator getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

0,2190 Substanz lieferten 0,6790 Kohlensäure, entsprechend 0,18516 Kohlenstoff und 0,1317 Wasser, entsprechend 0,01463 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,78	C = 84,55
H = 6.52	H = 6,66
O = 9,70	

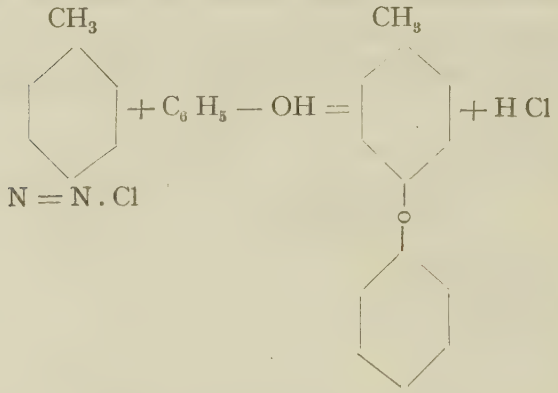
Auch die Constitution dieser Orthoverbindung folgt aus ihrer nahen Beziehung zu Orthooxydiphenyl: beide haben naheliegende Schmelzpunkte und dieselben sind viel niedriger als die der entsprechenden Paraverbindung. Schematisch dargestellt wird es dieser Art sein.



Paratolylphenyläther

wird aus der oben genannten Lösung des Aethers gewonnen. In der Kälte bleibt es ölig, und durch keine mir bekannten Mittel liess es sich zum Krystallisiren bringen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch, die an der Luft sich leicht bräunt. Ihr Siedepunkt ist zwischen 276—278° constant. Es ist wohl möglich, dass sie durch sehr kleine Mengen einer fremden Substanz verunreinigt bleibt, sogar nach mehrmaligem Auflösen in Natron-

lauge und Fractioniren, denn es ist charakteristisch für den Phenyläther und seine Homologen, dass schon Spuren einer fremden Substanz das Krystallisiren verhindern. Sonst ist das Verhalten zu Schwefelsäure, Zinkstaub, Phosphorpentachlorid und Jod-Wasserstoffsäure dasselbe wie beim Phenyläther und dem Orthotolylphenyläther. Nur löst es sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe. Seine Constitution folgt aus der Bildung



Die Analyse im Vacuum getrockneter Flüssigkeit ergab folgende Resultate, die mit der Theorie übereinstimmen.

0,2269 Substanz liefern 0,7002 Kohlensäure, entsprechend 0,19095 Kohlenstoff und 0,1401 Wasser, entsprechend 0,01555 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6 H_4 . CH_3 O . C_6 H_5$	
C = 84,77 %	C = 84,26 %
H = 6,52 %	H = 6,85 %
O = 8,71 %	

Darstellung des Paratolylphenyls.

Es war zu erwarten, dass auch die Tolylphenole ähnlich dem Oxydiphenyl mit Zinkstaub den Sauerstoff der Hydroxylgruppe bei Destillation mit Zinkstaub abspalten. Diese Vermuthung erwies sich als gerechtfertigt.

Um diesen Körper zu erhalten destillirte ich einen von diesen Isomeren mit Zinkstaub in einseits zugeschmolzener Röhre. Schon nach kurzer Zeit sammelte sich in der Vorlage eine gelbe Flüssigkeit an, die sofort erstarrte. Dieselbe wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, um etwa unverändertes Paratolylphenol aufzunehmen. Der nicht durch Natron angegriffene Theil wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Gereinigt besteht derselbe aus durchsichtigen perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 52° schmelzten. Dieser Körper besitzt einen angenehmen durchdringenden Geruch.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,2002 Substanz lieferten 0,6835 gr Kohlensäure, entsprechend 0,18639 Kohlenstoff und 0,1358 gr H_2O, entsprechend 0,01509 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 92,84	C = 93,10
H = 7,16	H = 7,53.

Derselbe Körper wurde schon durch Carneley[1]) beim Durchleiten eines Gemenges von Töluol und Benzol durch glühende Röhren erhalten.

Die von ihm als Paratolylphenyl angegebene Verbindung zeigt solch' grosse Differenzen im Schmelz-

[1]) Soc 37, 176.

punkt von dem von mir dargestellten, dass ich wohl annehmen muss, dass dieser ein verunreinigtes Product in den Händen hatte. Die Gründe, welche mich veranlassen anzunehmen, dass der von mir dargestellte Körper das wahre Paratolylphenyl ist, sind folgende:

1. Aus dem Oxydiphenyl erhielt ich Diphenyl.

2. Ziemlich nahe liegende Schmelzpunkte: Diphenyl = 69°, das von mir erhaltene Paratolylphenyl hat den Schmelzpunkt 52°, während das von Carneley dargestellte: 2°—3°.

3. Auch aus Phenol erhält man auf dieselbe Weise Benzol.

Beim Kochen der beiden Isomere mit Essigsäureanhydrid erhielt ich, nachdem bereits der Ueberschuss desselben durch Kochen mit Alkohol in Form von Essigäther verjagt war, aus den concentrirten Lösungen das Paramethylparaoxydiphenylessigester, schöne weisse Blättchen, die bei 109° schmolzen und Paramethylorthooxydiphenylessigester, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 86° schmolzen.

Darstellung von α-Naphtylphenol und α-Naphtylphenyläther.

Das salzsaure Diazo-α-Naphtol wird in der oben angegebenen Weise mit Phenol in Reaction gebracht. Diese verlief schon bei gewöhnlicher Temperatur stürmisch. Das phenolfreie Destillat ging zwischen 320° und 360° über. Es sammelte sich in der Vorlage und erstarrte sofort zu einer gelben amorphen Masse.

Durch Aether wurde der

α-Naphtylphenyläther

aufgenommen. Seine alkoholische Lösung fluorescirt stark violett. Die Fluorescenz verschwindet

erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol. Er scheidet sich zuletzt in Form von sehr schönen weissen Blättchen aus, die bei 56° schmolzen. Derselbe ist in Alkohol, Benzol, Aether löslich, unlöslich in Wasser. In Schwefelsäureester mit tief violetter Farbe löslich. Sein Verhalten gegen Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure ist ähnlich dem der früher genannten Aether.

Man kann daher sagen: der Phenyläther und seine Homologen unterscheiden sich von den entsprechenden aromatisch-fetten Aether, wie Anisol und Phenetol, dadurch, dass sie viel beständiger als die letzt genannten sind, welche nach Beobachtungen von Graebe[1]) mit Jodwasserstoffsäure schon bei 140° zerfallen.

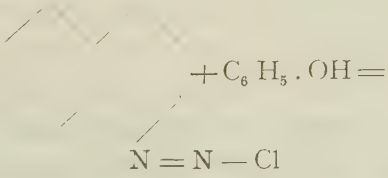
Die Analyse stimmte mit der von der Theorie geforderten Formel überein.

0,2152 Substanz lieferten 0,6903 gr Kohlensäure, entsprechend 0,18825 Kohlenstoff und 0,1036 Wasser, entsprechend 0,0115 Wasserstoff.

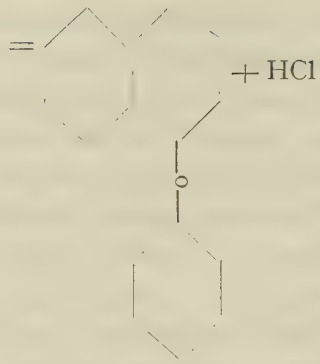
Berechnet:	Gefunden:
C = 87,27 %	C = 87,47 %
H = 5,45 %	H = 5,35 %
O = 7,27 %	

für die Formel $C_{10}H_7 - O - C_6H_5$.

Die Constitution dieses Aethers folgt aus seiner Bildung:



[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 149.



α-Naphtylphenol $C_{10}H_7 . C_6H_4 . OH$. wurde aus der akalischen Lösung, welche auch hier blau gefärbt war, abgeschieden. Es fiel zuerst beim Ansäuren mit Salzsäure in Form einer harzigen am Glas klebenden Masse heraus, die erst nach mehrmaligem Behandeln mit Natron in Form eines amorphen gelbbraunen Niederschlages zu Boden fiel. An der Luft zerfloss es wieder. Es liess sich aus keinem mir bekannten Lösungsmittel herauskrystallisiren. Es siedete zwischen 290°—295°.

Höchst wahrscheinlich in Folge dessen, dass es von einer kleinen Menge einer fremden Substanz verunreinigt war, wich auch das durch die Elementaranalyse erhaltene Resultat erheblich, um etwa 0,9 % von der theoretischen Formel $C_{10}H_7 . C_6H_4 . OH$ ab.

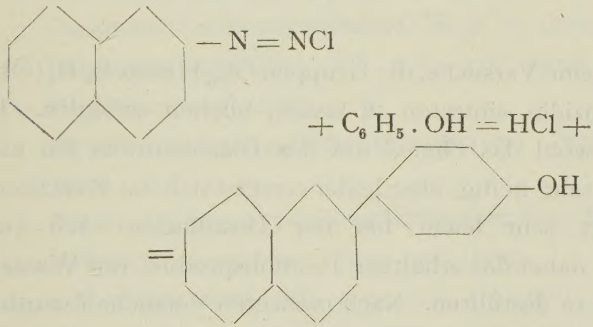
β-Naphtylphenyläther und die β-Naphtylphenole werden in derselben Weise durch Einwirkung von Phenol auf β-Diazonaphtolchlorid gewonnen. Die Reaction geht auch hier schon in der Kälte sehr stürmisch vor sich. Die violettblaue alkalische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, es fiel dabei ein brauner Niederschlag zu Boden, der sich in Schwefelkohlenstoff auflöste.

Durch Petroläther wurde

β-Naphtylparaoxybenzol

in Form einer pulverigen Krystallmasse gewonnen. Dieselbe wurde aus Schwefelkohlenstoff in Form sehr schöner brauner Blättchen erhalten, die bei 165° schmolzen. Der Körper ist löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Aus der Analogie in seinem Verhalten zu Paraoxydiphenyl schloss ich auf seine Constitution:



Die Ausbeute ist immer sehr klein ausgefallen.

Die Elementaranalyse stimmte mit dem von der Theorie geforderten Zahlen überein: für die Formel

$$C_{10} H_7 . C_6 H_4 . OH.$$

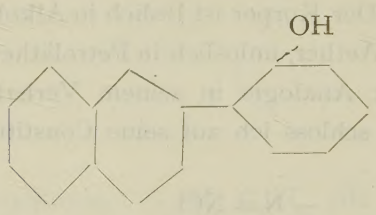
0,2255 Substanz lieferten 0,7223 gr Kohlensäure, entsprechend 0,19698 Kohlenstoff und 0,1100 H_2O, entsprechend 0,0122 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 87,27	C = 87,38
H = 5,45	H = 5,42
O = 7,27	

β-Naphtylorthooxybenzol krystallisirt in kleinen gelben Krystallen von Smp. 66°. Derselbe krystallisirt aus dem Schwefelkohlenstoffpetrolätherfiltrat in solch

minimaler Quantität, dass ich ihn zur Verbrennung nicht anwenden konnte. Sein bedeutend niedriger Schmelzpunkt, wie sein Verhalten gegen Petroläther veranlasste mich, ihn als Orthoderivat zu kennzeichnen.

Seine Constitution ist diese:



Meine Versuche, die Gruppen OC_6H resp. $C_6H_4(OH)$ in Benzidin eintreten zu lassen, blieben erfolglos. Es wirkt wohl das Phenol auf das Diazobenzidin ein und sogar sehr heftig, aber leider zersetzt sich das Reactionsproduct sehr leicht bei der Destillation. Ich versuchte daher das erhaltene Rectionsproduct mit Wasserdampf zu destilliren. Nach mehreren Versuchen wurden kleine weisse Krystalle erhalten, aber in sehr minimaler Menge. Dieselben lösten sich nicht in Natron auf, wohl aber in Aether und Alkohol. Sie scheinen daher folgende Constitution zu besitzen.

$$C_6H_5O.C_6H_4.C_6H_4O.C_6H_5.$$

Während meiner Arbeit wurden folgende Verbindungen dargestellt:

1. Phenyläther, Smp. 28°, S.P. 252.
2. Paraoxydiphenyl, Smp. 164°.
3. **Orthooxydiphenyl**, Smp. 61° (neu).
4. Diphenyl, Smp. 69°.
5. **Dinitrooxydiphenyl**, Smp. 204° (neu).
6. **Orthotolylphenol**, S.P. 290° — 291° (neu).
7. **Orthotolylphenyläther**, Smp. 30°, S.P. 262 (neu).
8. **Paramethylparaoxydiphenyl**, Smp. 156° (neu).
9. **Paramethylorthooxydiphenyl**, Smp. 65 (neu).
10. **Paratolylphenyläther**, S.P. 276—278° (neu).
11. Paratolylphenyl, Smp. 52°.
12. **Paramethylparaoxydiphenylessigester**, Smp. 109°, (neu).
13. **Paramethylortooxydiphenylessigester**, Smp. 86° (neu).
14. **α-Naphtylphenyläther**, Smp. 56° (neu).
15. **α-Naphtylphenol**, S.P. 290—295° [?] (neu).
16. **β-Naphtylparaoxybenzol**, Smp. 165° (neu).
17. **β-Naphtylorthooxybenzol**, Smp. 66° [?] (neu).